

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



| | |
|-------------------|-----|
| REC'D 27 JAN 2005 | |
| WIPO | PCT |

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 60 397.2

Anmeldetag: 19. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus
chemischen Reaktionsgemischen mit Hilfe
von 1-Alkylimidazolen

IPC: C 07 B, C 07 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Mai 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag


Wallner

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen mittels einer Hilfsbase, wobei die Hilfsbase

A) ein Salz mit der Säure bildet, das bei Temperaturen flüssig ist, bei denen das Wertprodukt während der Abtrennung des Flüssigsalzes nicht signifikant zersetzt wird und

B) das Salz der Hilfsbase mit dem Wertprodukt oder der Lösung des Wertproduktes in einem geeigneten Lösungsmittel zwei nicht mischbare flüssige Phasen ausbildet,

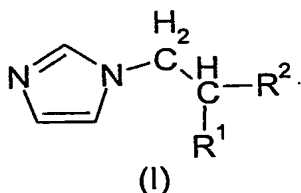
dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsbase ein Alkylimidazol verwendet wird,

- das eine Löslichkeit in 30 Gew%iger Natriumchloridlösung bei 25 °C von 10 Gew% oder weniger und
- dessen Hydrochlorid einen Schmelzpunkt unter 55 °C aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 1-Alkylimidazol einsetzt, deren Hydrochlorid einen Schmelzpunkt unter 45 °C aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 1-Alkylimidazol einsetzt, das eine Löslichkeit in 30 Gew%iger Natriumchloridlösung bei 25 °C von 3 Gew% oder weniger aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hilfsbase ein 1-Alkylimidazol der Formel (I),



worin R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C₁ – C₆-Alkyl sein können, mit der Bedingung, daß R¹ und R² in Summe mindestens 1 Kohlenstoffatom und in Summe nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome aufweisen, einsetzt

15k

2

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl und Ethyl.
- 5 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das 1-Alkylimidazol ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1-n-Propylimidazol, 1-n-Butylimidazol und 1-iso-Butylimidazol.
- 10 7. Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen mit Hilfe eines 1-Alkylimidazols gemäß Anspruch 1, umfassend die folgenden Schritte:
- 15 A) Umsetzung mindestens eines 1-Alkylimidazols mit mindestens einer Säure in Gegenwart eines Wertprodukts, unter Ausbildung eines Gemisches mindestens eines Salzes des 1-Alkylimidazols und des Wertprodukts,
- 20 B) Trennung des mindestens einen Salzes des 1-Alkylimidazols und des Wertprodukts unter Bedingungen, unter denen sich mindestens zwei getrennte Phasen ausbilden, von denen mindestens eine überwiegend das mindestens eine Salz des 1-Alkylimidazols enthält und mindestens eine andere überwiegend Wertprodukt enthält,
- 25 C) Zugabe mindestens einer Base zu einer aus (B) abgetrennten Phase, die überwiegend das mindestens eine Salz des 1-Alkylimidazols enthält unter Ausbildung eines Gemisches aus dem freigesetzten 1-Alkylimidazol und dem Reaktionsprodukt aus Base und Säure,
- 30 D) Trennung des Gemisches aus dem freigesetzten 1-Alkylimidazol und dem Reaktionsprodukt aus Base und Säure unter Bedingungen, unter denen sich mindestens zwei getrennte Phasen ausbilden, von denen mindestens eine überwiegend das freigesetzte 1-Alkylimidazol in roher Form enthält und mindestens eine andere das Reaktionsprodukt aus Base und Säure enthält,
- 35 E) gegebenenfalls Aufreinigung des in roher Form angefallenen 1-Alkylimidazols und
- F) gegebenenfalls Rückführung des gegebenenfalls aufgereinigten 1-Alkylimidazols in Stufe (A).
- 40 8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung der Phasen in Stufe (B) in einem Phasenscheider erfolgt.

3

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentration der in Stufe (C) zugesetzten mindestens einen Base so wählt, daß das Reaktionsprodukt aus Base und Säure in Stufe (D) in mindestens 15 Gew%iger Lösung anfällt.

5

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufreinigung in Stufe (E) ein- oder mehrfaches Waschen, Trocknung, Filtration, Strippung, Destillation und/oder Rektifikation umfaßt.

Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus chemischen Reaktionsgemischen mit Hilfe von 1-Alkylimidazolen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur vereinfachten Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen mittels einer ionischen Flüssigkeit auf Basis von 1-Alkylimidazolen.

10

Der chemische Fachmann hat oft das Problem, während einer chemischen Reaktion freigesetzte Säuren abzufangen oder Säuren aus Reaktionsgemischen abzutrennen. Beispiele für Reaktionen, in denen Säuren im Reaktionsverlauf freigesetzt werden sind die Silylierung von Alkoholen oder Aminen mit Halogensilanen, die Phosphorylierung von Aminen oder Alkoholen mit Phosphorhalogeniden, die Bildung von Sulfonsäureestern oder -amiden aus Alkoholen oder Aminen und Sulfonsäurechloriden oder -anhydriden, Eliminierungen oder Substitutionen.

15

20

Bei diesen Reaktionen werden Säuren freigesetzt, weshalb zusätzlich eine Hilfsbase zugesetzt wird, die in der Regel nicht als Reaktant an der eigentlichen Reaktion teilnimmt. In der Regel ist es notwendig, die freigesetzten Säuren mit dieser Base unter Salzbildung zu binden, um Neben- und Folgereaktionen zu unterbinden oder aber einfach um die Säure aus dem gewünschten Reaktionsprodukt zu entfernen und ggf. in den Prozeß zurückzuführen. Werden die Salze der verwendeten Basen zunächst nicht abgetrennt, so können sie auch in Gegenwart des Wertproduktes, z.B. durch Zugabe einer weiteren, stärkeren Base, wie wäßrigen Laugen, z.B. Natronlauge oder Kalilauge, aufgearbeitet werden. Dabei entsteht das Salz der in diesem Schritt hinzugefügten stärkeren Base. Außerdem wird die ursprünglich verwendete Base in Freiheit gesetzt. Diese beiden Komponenten, d.h. das Salz der stärkeren Base und die in Freiheit gesetzte zuerst verwendete Base (Hilfsbase) müssen in aller Regel ebenfalls vom Wertprodukt abgetrennt werden. Bei dieser Vorgehensweise ist es oft von Nachteil, daß das Wertprodukt, das bei der Aufarbeitung zugegen ist, durch die hinzugefügte stärkere Base selbst oder weitere Stoffe in dieser Base, z.B. dem Wasser in einer wässrigen Lauge, zersetzt werden kann.

25

30

35

40

Die Salze der Hilfsbase mit der Säure sind in der Regel in organischen Lösemitteln nicht löslich und weisen hohe Schmelzpunkte auf, so daß sie in organischen Medien Suspensionen bilden, die schwieriger zu handhaben sind als beispielsweise Flüssigkeiten. Es wäre also wünschenswert, die Salze der Hilfsbasen in flüssiger Form abtrennen zu können. Zudem würden die bekannten verfahrenstechnischen Nachteile von Suspensionen eliminiert. Diese sind z.B. die Bildung von Verkrustungen, Verringerung des Wärmeüberganges, schlechte Durchmischung und Rührbarkeit sowie die Bildung von lokalen Über- oder Unterkonzentrationen und sogenannten hot spots.

Der Stand der Technik beinhaltet für industriell durchgeführte Verfahren demnach folgende Nachteile:

- 5 1) Zugabe von zwei Hilfsstoffen, nämlich der Hilfsbase sowie einer weiteren starken Base, und der daraus erwachsenden Aufgabe, zwei Hilfsstoffe vom Wertprodukt und voneinander abzutrennen,
- 2) Handhabung von Suspensionen
- 10 3) Abtrennung des Salzes der starken Base als Feststoff.

Anzustreben ist jedoch eine verfahrenstechnisch einfache Phasentrennung mittels einer flüssig-flüssig-Phasentrennung.

- 15 Aus WO 03/62171 ist ein Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen mittels ionischer Flüssigkeiten bekannt, in dem Listen von möglichen ionischen Flüssigkeiten angeführt werden. Die dort in den Listen angeführten Hilfsbasen weisen jedoch teilweise recht hohe Schmelzpunkte auf, was eine thermische Belastung des Wertprodukts bedeutet, und lassen sich aufgrund ihrer z.T. relativ hohen Wasserlöslichkeit nur unter Verlusten an Einsatzmaterial wiedergewinnen. Aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit müssen sie von Wasser in einer aufwendigen Destillation mit entsprechend vielen Trennstufen bzw. über eine Flüssig-Flüssig-Extraktion wiedergewonnen werden.

- 20
- 25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten zu entwickeln, die niedrige Schmelzpunkte aufweisen und sich leicht zurückgewinnen lassen.

- 30 Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen mittels einer Hilfsbase, wobei die Hilfsbase

- b) ein Salz mit der Säure bildet, das bei Temperaturen flüssig ist, bei denen das Wertprodukt während der Abtrennung des Flüssigsalzes nicht signifikant zersetzt wird und

- 35 c) das Salz der Hilfsbase mit dem Wertprodukt oder der Lösung des Wertproduktes in einem geeigneten Lösungsmittel zwei nicht mischbare flüssige Phasen ausbildet,

- 40 in dem als Hilfsbase ein Alkylimidazol verwendet wird, das eine Löslichkeit in 30 Gew%iger Natriumchloridlösung bei 25 °C von 10 Gew% oder weniger und dessen Hydrochlorid einen Schmelzpunkt unter 55 °C aufweist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Löslichkeit des freien Alkylimidazols in 30 Gew%iger Natriumchloridlösung bei 25 °C 5 Gew% oder weniger, besonders bevorzugt 3 Gew% oder weniger, ganz besonders bevorzugt 1 Gew% oder weniger und insbesondere 0,5 Gew% oder weniger.

5

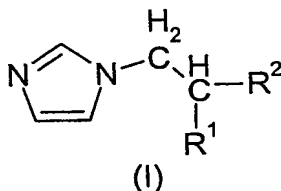
30 Gew%ige Natriumchloridlösung dient dabei als standardisiertes Modellsystem zur Bestimmung der Löslichkeit der erfindungsgemäß geeigneten 1-Alkylimidazole in wäßrigen Systemen. Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine möglichst geringe Löslichkeit in wäßrigen Systemen wichtig.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt der Schmelzpunkt des Hydrochlorids der erfindungsgemäß geeigneten 1-Alkylimidazole 50 °C oder weniger, besonders bevorzugt 45 °C oder weniger, ganz besonders bevorzugt 40 °C oder weniger, insbesondere 35 °C oder weniger und speziell 30 °C oder weniger.

15

Bevorzugte Alkylimidazole, die diese Bedingungen erfüllen sind solche der Formel (I),



20

worin R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C₁ – C₆-Alkyl sein können, mit der Bedingung, daß R¹ und R² in Summe mindestens 1 Kohlenstoffatom und in Summe nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome aufweisen, bevorzugt in Summe 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen, besonders bevorzugt in Summe 1 bis 2 Kohlenstoffatome aufweisen und ganz besonders bevorzugt in Summe 2 Kohlenstoffatome aufweisen.

25

Beispiele für R¹ und R² sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl, *tert*-Butyl und *n*-Hexyl. Bevorzugte Reste R¹ und R² sind Wasserstoff, Methyl und Ethyl.

30

Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind *n*-Propylimidazol, *n*-Butylimidazol, *iso*-Butylimidazol, 2'-Methylbutylimidazol, *iso*-Pentylimidazol, *n*-Pentylimidazol, *iso*-Hexylimidazol, *n*-Hexylimidazol, *iso*-Octylimidazol und *n*-Octylimidazol.

35

Bevorzugte Verbindungen (I) sind *n*-Propylimidazol, *n*-Butylimidazol und *iso*-Butylimidazol, besonders bevorzugt sind *n*-Butylimidazol und *iso*-Butylimidazol und ganz besonders bevorzugt ist *n*-Butylimidazol.

Als Hilfsbase kann erfindungsgemäß eine solche der o.g. Verbindungen eingesetzt werden, die

- 5 b) ein Salz mit der während der Reaktion abgespaltenen Säure bildet, das bei Temperaturen flüssig ist, bei denen das Wertprodukt während der Abtrennung des Flüssigsalzes im wesentlichen nicht zersetzt wird und
- 10 c) das Salz der Hilfsbase mit dem Wertprodukt oder der Lösung des Wertproduktes in einem geeigneten Lösungsmittel zwei nicht mischbare flüssige Phasen ausbildet.

Bevorzugt sind solche Hilfsbasen, die

- 15 a) nicht als Reaktant an der Reaktion teilnehmen.

Weiterhin bevorzugt kann diese Hilfsbase zusätzlich

- 20 d) gleichzeitig als nucleophiler Katalysator in der Reaktion fungieren, d.h. sie erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion gegenüber der Durchführung ohne Anwesenheit einer Hilfsbase um das mindestens 1,5fache, bevorzugt um das mindestens zweifache, besonders bevorzugt um das fünffache, ganz besonders bevorzugt um das mindestens zehnfache und insbesondere um das mindestens zwanzigfache.

- 25 Der technische Nutzen des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Abtrennung des Hilfsstoffes durch eine einfache Flüssig-Flüssig-Phasentrennung bei niedriger Temperatur erfolgen kann, so daß der verfahrenstechnisch aufwendige Umgang mit Feststoffen wegfällt.

- 30 Die Aufarbeitung der Hilfsstoffe kann auch in Abwesenheit des Wertproduktes erfolgen, so daß letzteres weniger belastet wird.

- 35 Die Aufgabenstellung wird durch die hier beschriebene Erfindung gelöst. Dies geschieht dadurch, daß Hilfsbasen in Reaktionsgemischen enthalten sind oder nachträglich zugesetzt werden, deren Salze mit im Reaktionsverlauf abgespaltenen oder zugesetzten, d.h. nicht während der Reaktion abgespaltenen Säuren unter den Reaktionsbedingungen und/oder Aufarbeitungsbedingungen flüssig sind und eine mit dem gegebenenfalls gelösten Wertprodukt nicht mischbare Phase bilden. Derartige flüssige Salze werden oft als ionische Flüssigkeiten bezeichnet. Die zu bindenden Säuren können
- 40 entweder frei in der Reaktionsmischung vorliegen oder einen Komplex oder ein Addukt mit dem Wertprodukt oder einem anderen in der Reaktionsmischung anwesenden Stoff bilden. Insbesondere Lewis-Säuren neigen dazu, mit Stoffen wie Ketonen Komplexe zu

bilden. Diese Komplexe können durch die Hilfsbase aufgebrochen werden, wobei sich im Sinne dieser Erfindung das Salz aus der Hilfsbase und der abzutrennenden Lewis-Säure bildet.

- 5 Weiterhin können Gemische oder Lösungen von Hilfsbasen eingesetzt werden, um die Aufgabenstellung zu erfüllen.

Nicht mischbar bedeutet im Rahmen dieser Schrift, daß sich mindestens zwei, durch eine Phasengrenzfläche getrennte flüssige Phasen ausbilden.

10

Wenn das reine Wertprodukt mit dem Salz aus der Hilfsbase und der Säure gänzlich oder zu einem größeren Teil mischbar ist, kann dem Wertprodukt auch ein Hilfsstoff, z.B. ein Lösemittel zugesetzt werden, um eine Entmischung oder Löslichkeitsverringern zu erreichen. Dies ist beispielsweise dann sinnvoll, wenn die Löslichkeit des Salzes im Wertprodukt oder umgekehrt 20 Gew.-% oder mehr beträgt, bevorzugt 15 Gew.-% oder mehr, besonders bevorzugt 10 Gew.-% oder mehr und ganz besonders bevorzugt 5 Gew.-% oder mehr beträgt. Die Löslichkeit wird bestimmt unter den Bedingungen der jeweiligen Trennung. Bevorzugt wird die Löslichkeit bestimmt bei einer Temperatur, die oberhalb des Schmelzpunktes des Salzes liegt und unterhalb der niedrigsten der folgenden Temperaturen, besonders bevorzugt 10 °C unterhalb der niedrigsten und ganz besonders bevorzugt 20 °C unterhalb der niedrigsten:

20

- Siedepunkt des Wertproduktes
- Siedepunkt des Lösemittels
- 25 - Temperatur der signifikanten Zersetzung des Wertproduktes, je nachdem, welche Temperatur die niedrigste ist.

25

30

Das Lösungsmittel ist dann als geeignet anzusehen, wenn das Gemisch aus Wertprodukt und Lösungsmittel das Salz bzw. das Salz das Wertprodukt oder eine Mischung aus Wertprodukt und Lösemittel weniger als die oben angegebenen Mengen zu lösen vermag.

35

Als Lösungsmittel verwendbar sind beispielsweise Benzol, Toluol, o-, m- oder p-Xylol, Cyclohexan, Cyclopentan, Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Petrolether, Aceton, Isobutylmethylketon, Diethylketon, Diethylether, *tert.*-Butylmethylether, *tert.*-Butylethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Essigester, Methylacetat, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Chloroform, Dichlormethan, Methylchloroform oder Gemische davon.

40

Bei dem Wertprodukt handelt es sich in der Regel um unpolare organische oder anorganische Verbindungen.

Als chemische Reaktionen, die der Erfindung zugrundeliegen, kommen alle Reaktion in Betracht, bei denen Säuren freigesetzt werden.

Reaktionen, bei denen das erfindungsgemäße Verfahren angewendet werden kann sind beispielsweise

- Alkylierungen mit Alkyl- oder Aralkylhalogeniden, wie z.B. Methylchlorid, Methyliodid, Benzylchlorid, 1,2-Dichlorethan oder 2-Chlorethanol,
- Acylierungen, d.h. Reaktionen von Säurehalogeniden und Carbonsäureanhydriden, von beliebigen Substraten, beispielsweise Alkoholen oder Aminen,
- Silylierungen, also Umsetzungen mit Verbindungen, die mindestens eine Si-Hal-Bindung enthalten, wie z.B. SiCl_4 , $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiCl}_2$ oder Trimethylsilylchlorid,
- Phosphorylierungen, also Umsetzungen mit Verbindungen, die mindestens eine P-Hal-Bindung enthalten, wie z.B. PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , POBr_3 , Dichlorphenylphosphin oder Diphenylchlorphosphin, wie sie beispielsweise von Julian Chojnowski, Marek Cypryk, Witold Fortuniak, Heteroatom. Chemistry, 1991, 2, 63-70 beschrieben sind,
- Sulfurierungen, i.e. Sulfidierungen, Sulfierungen, Sulfonierungen und Sulfatierungen, mit beispielsweise Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2), Thionylchlorid (SOCl_2), Chlorsulfonsäure (ClSO_3H), Sulfonsäurehalogeniden, wie z.B. p-Toluolsulfonsäurechlorid, Methansulfonsäurechlorid oder Trifluormethansulfonsäurechlorid, oder Sulfonsäureanhydriden, wie sie z.B. von Dobrynin, V.N. et al. Bioorg. Khim. 9(5), 1983, 706-10 beschrieben ist,
- Eliminierungen, bei denen eine C=C-Doppelbindung unter Abspaltung einer Säure, wie beispielsweise HCl, HBr, Essigsäure oder para-Toluolsulfonsäure, gebildet wird oder
- Deprotonierungen, bei denen ein acides Wasserstoffatom von der Hilfsbase abstrahiert wird.

Bevorzugt unter den genannten Reaktionstypen sind Alkylierungen, Silylierungen, Phosphorylierungen, Sulfurierungen, Acylierungen und Eliminierungen und besonders bevorzugt sind Silylierungen, Phosphorylierungen und Sulfurierungen.

- Weiterhin kann erfindungsgemäß auch eine Säure aus Reaktionsmischungen abgetrennt werden, bei denen eine Säure, die nicht während der Reaktion freigesetzt wurde, hinzugefügt wurde, beispielsweise um den pH-Wert einzustellen oder um eine Re-

aktion zu katalysieren. So können z.B. Lewis-Säuren, die als Katalysatoren für Friedel-Crafts-Alkylierungen oder -Acylierungen eingesetzt wurden, auf einfache Art abgetrennt werden.

- 5 Die im Sinne dieser Erfindung abzutrennenden Säuren können Brönstedsäuren und Lewis-Säuren sein. Welche Säuren als Brönsted und Lewissäuren bezeichnet werden, wird in Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin New York 1985, S. 235 bzw. S. 239 beschrieben. Zu den Lewissäuren im Sinne dieser Erfindung zählen auch die als Friedel-Crafts-Katalysatoren verwendeten Lewissäuren, die in George A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. I, 191 bis 197, 201 und 284-90 (1963) beschrieben sind. Als Beispiele genannt seien Aluminiumtrichlorid (AlCl_3), Eisen(III)chlorid (FeCl_3), Aluminiumtribromid (AlBr_3) und Zinkchlorid (ZnCl_2).
- 10
- 15 Allgemein enthalten die erfindungsgemäß abtrennbaren Lewis-Säuren kationische Formen der Metalle der Gruppen Ib, IIb, IIIa, IIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb und VIII des Periodensystems der Elemente sowie der seltenen Erden, wie beispielsweise Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium oder Lutetium.
- 20 Genannt seien besonders Zink, Cadmium, Beryllium, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Titan, Zirkon, Hafnium, Erbium, Germanium, Zinn, Vanadium, Niob, Skandium, Yttrium, Chrom, Molybden, Wolfram, Mangan, Rhenium, Palladium, Thorium, Eisen, Kupfer und Kobalt. Bevorzugt sind Bor, Zink, Cadmium, Titan, Zinn, Eisen, Kobalt.
- 25 Als Gegenionen der Lewis-Säure kommen in Frage F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , J^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , SCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2PO_2^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, Dithiocarbamat, Salicylat, $(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})^-$, $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)^-$, $(\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{O}_2)^-$ sowie $(\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n-2}\text{O}_4)^{2-}$, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht, Methansulfonat (CH_3SO_3^-), Trifluormethansulfonat (CF_3SO_3^-), Toluolsulfonat ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$), Benzolsulfonat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$), Hydroxid (OH^-), Anionen aromatischer Säuren wie Benzoesäure, Phtalsäure, und dergleichen und 1,3-Dicarbonylverbindungen.
- 30
- 35 Weiterhin genannt seien Carboxylate, insbesondere sind zu erwähnen Formiat, Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Hexanoat und 2-Ethylhexanoat, Stearat sowie Oxalat, Acetylacetonat, Tartrat, Acrylat und Methacrylat, bevorzugt Formiat, Acetat, Propionat, Oxalat, Acetylacetonat, Acrylat und Methacrylat.
- 40 Weiterhin kommen Borhydride und Organoborverbindungen der allgemeinen Formel BR^{m}_3 und $\text{B(OR}^{\text{m}})_3$ in Betracht, worin R^{m} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder

Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Imino-
gruppen unterbrochenes $C_2 - C_{18}$ -Alkyl, $C_6 - C_{12}$ -Aryl, $C_5 - C_{12}$ -Cycloalkyl oder einen
fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisen-
den Heterocyclus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, ge-
5 sättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff-
und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte
Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch
funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder
Heterocyclen substituiert sein kann. Die Reste R''' können auch miteinander verbun-
10 den sein.

Als bevorzugte Beispiele für Lewis-Säuren seien neben den oben angeführten $AlCl_3$,
 $FeCl_3$, $AlBr_3$ und $ZnCl_2$ genannt $BeCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 , $ZnSO_4$, $CuCl_2$, $CuCl$, $Cu(O_3SCF_3)_2$,
 $CoCl_2$, CoI_2 , FeI_2 , $FeCl_2$, $FeCl_2(THF)_2$, $TiCl_4(THF)_2$, $TiCl_4$, $TiCl_3$, $ClTi(OiPr)_3$, $SnCl_2$,
15 $SnCl_4$, $Sn(SO_4)_2$, $Sn(SO_4)_2$, $MnCl_2$, $MnBr_2$, $ScCl_3$, BPh_3 , BCl_3 , BBr_3 , $BF_3 \cdot OEt_2$,
 $BF_3 \cdot OMe_2$, $BF_3 \cdot MeOH$, $BF_3 \cdot CH_3COOH$, $BF_3 \cdot CH_3CN$, $B(CF_3COO)_3$, $B(OEt)_3$, $B(OMe)_3$,
 $B(OiPr)_3$, $PhB(OH)_2$, 3-MeO- $PhB(OH)_2$, 4-MeO- $PhB(OH)_2$, 3-F- $PhB(OH)_2$, 4-F-
 $PhB(OH)_2$, $(C_2H_5)_3Al$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)AlCl_2$, $(C_8H_{17})AlCl_2$, $(C_8H_{17})_2AlCl$, (iso-
 C_4H_9) $_2AlCl$, Ph_2AlCl , $PhAlCl_2$, $Al(acac)_3$, $Al(OiPr)_3$, $Al(OnBu)_3$, $Al(OsekBu)_3$, $Al(OEt)_3$,
20 $GaCl_3$, $ReCl_5$, $ZrCl_4$, $NbCl_5$, VCl_3 , $CrCl_2$, $MoCl_5$, YCl_3 , $CdCl_2$, $CdBr_2$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, $BiCl_3$,
 $ZrCl_4$, UCl_4 , $LaCl_3$, $CeCl_3$, $Er(O_3SCF_3)_3$, $Yb(O_2CCF_3)_3$, $SmCl_3$, Sml_2 , $B(C_6H_5)_3$, $TaCl_5$.

Die Lewis-Säuren können stabilisiert sein durch Alkali- oder Erdalkalimetallhalogenide,
beispielsweise $LiCl$ oder $NaCl$. Dazu werden die (Erd)Alkalimetallhalogenide zur Lewis-
25 Säure im molaren Verhältnis 0 - 100 : 1 gemischt.

Mit Halogen oder Hal ist im Rahmen dieser Schrift Fluor (F), Chlor (Cl), Brom (Br) oder
Iod (I), bevorzugt Chlor gemeint.

30 Umgesetzt im Sinne einer Silylierung, Phosphorylierung oder Sulfurierung werden in
der Regel Verbindungen, die mindestens eine freie O-H-, S-H- oder N-H-Bindung auf-
weisen, gegebenenfalls nach Deprotonierung durch die Hilfsbase.

Säuren, mit denen die Basen Salze bilden können sind beispielsweise Iodwasserstoff-
35 säure (HI), Fluorwasserstoff (HF), Chlorwasserstoff (HCl), Salpetersäure (HNO_3), sal-
petrige Säure (HNO_2), Bromwasserstoffsäure (HBr), Kohlensäure (H_2CO_3), Hydrogen-
carbonat (HCO_3^-), Methylohlensäure ($HO(CO)OCH_3$), Ethylohlensäure
($HO(CO)OC_2H_5$), n-Butylohlensäure, Schwefelsäure (H_2SO_4), Hydrogensulfat (HSO_4^-),
Methylschwefelsäure ($HO(SO_2)OCH_3$), Ethylschwefelsäure ($HO(SO_2)OC_2H_5$), Phos-
40 phorsäure (H_3PO_4), Dihydrogenphosphat ($H_2PO_4^-$), Ameisensäure ($HCOOH$), Essig-
säure (CH_3COOH), Propionsäure, n- und iso-Buttersäure, Pivalinsäure, para-
Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Benzoesäure, 2,4,6-Trimethylbenzoesäure,

Mandelsäure, Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure oder Trifluormethansulfonsäure, bevorzugt sind Chlorwasserstoff, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, 2,4,6-Trimethylbenzoesäure und Trifluormethansulfonsäure und besonders bevorzugt ist Chlorwasserstoff.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform zur Abtrennung von Brönsted-Säuren (Protosäuren) werden diese ohne große Anteile von Lewis-Säuren abgetrennt, d.h. im abgetrennten Salz der Säure mit der Hilfsbase ist das molare Verhältnis von Brönsted-Säuren zu Lewis-Säuren größer als 4:1, bevorzugt größer als 5:1, besonders bevorzugt größer als 7:1, ganz besonders bevorzugt größer als 9:1 und insbesondere größer als 20:1.

10

Bevorzugt sind solche Hilfsbasen, deren Salze aus Hilfsbasen und Säuren, eine Schmelztemperatur aufweisen, bei der im Zuge der Abtrennung des Salzes als flüssige Phase keine signifikante Zersetzung des Wertproduktes auftritt, d.h. weniger als 10 Mol% pro Stunde, bevorzugt weniger als 5 Mol %/h, besonders bevorzugt weniger als 2 Mol %/h und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Mol %/h.

15

Unter den o.g. Hilfsbasen sind solche ganz besonders bevorzugt, deren Salze einen $E_T(30)$ -Wert von > 35 , bevorzugt von > 40 , besonders bevorzugt von > 42 aufweisen. Der $E_T(30)$ -Wert ist ein Maß für die Polarität und wird von C. Reichardt in Reichardt, Christian Solvent Effects in Organic Chemistry Weinheim : VCH, 1979. - XI, (Monographs in Modern Chemistry ; 3), ISBN 3-527-25793-4 Seite 241 beschrieben.

20

Ebenso können alle o.g. Derivate des Imidazols verwendet werden, deren Salze einen $E_T(30)$ -Wert von > 35 , bevorzugt von > 40 , besonders bevorzugt von > 42 aufweisen und eine Schmelztemperatur haben, bei der im Zuge der Abtrennung des Salzes als flüssige Phase keine signifikante Zersetzung des Wertproduktes auftritt. Die polaren Salze dieser Imidazole bilden wie oben angeführt mit weniger polaren organischen Medien zwei nicht mischbare Phasen aus.

25
30

Die Durchführung der Reaktion ist nicht beschränkt und kann erfindungsgemäß unter Abfangen der freigesetzten oder zugesetzten Säuren, gegebenenfalls unter nucleophiler Katalyse, diskontinuierlich oder kontinuierlich und an Luft oder unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.

35

Bei temperaturempfindlichen Wertprodukten kann es ausreichend sein, das Salz aus Hilfsbase und Säure als festes Salz während der Reaktion ausfallen zu lassen und erst zur Aufarbeitung oder nach Abtrennung der Hauptmenge des Wertproduktes in einer fest-flüssig-Trennung aufzuschmelzen. Das Produkt wird dadurch thermisch weniger belastet.

40

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung der oben angeführten Hilfsbasen oder Hilfsbasen, die als nucleophile Katalysatoren verwendet werden, aus einem Reaktionsgemisch, indem man das Reaktionsgemisch pro mol Hilfsbase mit mindestens einem mol Säure versetzt. Dadurch wird die Abtrennung solcher Hilfsbasen als ionische Flüssigkeiten mit Hilfe einer flüssig-flüssig-Trennung möglich.

Die Wiedergewinnung der 1-Alkylimidazole kann beispielsweise erfolgen, indem man das Salz der Hilfsbase mit einer starken Base, z.B. NaOH, KOH, Ca(OH)_2 , Kalkmilch, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , oder KHCO_3 , gegebenenfalls in einem Lösungsmittel, wie z.B. Wasser, Methanol, Ethanol, n- oder *iso*-Propanol, n-Butanol, n-Pentanol oder Butanol- oder Pentanol-Isomerengemische oder Aceton, freisetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die starke Base in einer möglichst konzentrierten Lösung, besonders bevorzugt einer wäßrigen Lösung, eingesetzt, beispielsweise mindestens 5 Gew%ig, bevorzugt mindestens 10 Gew%ig und besonders bevorzugt mindestens 15 Gew%ig. Dies hat zur Folge, daß das Reaktionsprodukt aus starker Base und Säure ebenfalls möglichst konzentriert anfällt und somit das freigesetzte eine geringere Löslichkeit in der anderen, also bevorzugt in der wäßrigen, Phase aufweist.

Denkbar als starke Basen sind auch Amine, bevorzugt tertiäre Amine, die stärkere Basen sind, also einen niedrigeren pK_a -Wert aufweisen, als die erfindungsgemäßen 1-Alkylimidazole. Dabei kann es sich beispielsweise um Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-butylamin, Di-*iso*-Propyl ethylamin, Dimethylbenzylamin, Pyridin, Dimethylaminopyridin oder stark basische Ionentauscherharze handeln. Denkbar wäre auch die Verwendung schwächerer Basen als die erfindungsgemäßen 1-Alkylimidazole, wenn das sich einstellende Säure-Base-Gleichgewicht durch Reaktionsführung entsprechend verschoben werden könnte, beispielsweise durch extraktive, kristallisative oder destillative Abtrennung entweder des freigesetzten 1-Alkylimidazols oder des gebildeten Salzes der schwächeren Base.

Die so freigesetzte Hilfsbase kann, wenn sie eine eigene Phase ausbildet, abgetrennt werden oder, falls sie mit dem Salz der stärkeren Base bzw. der Lösung des Salzes der stärkeren Base mischbar ist, durch Destillation aus der Mischung abgetrennt werden. Falls erforderlich kann man die freigesetzte Hilfsbase auch vom Salz der stärkeren Base bzw. der Lösung des Salzes der stärkeren Base durch Extraktion mit einem Extraktionsmittel abtrennen. Extraktionsmittel sind z.B. die o.g. Lösemittel, Alkohole oder Amine.

Es ist ein Vorteil der erfindungsgemäßen 1-Alkylimidazole gegenüber dem Stand der Technik, daß die freigeetzten Hilfsbasen in wäßrigen Lösungen nur wenig löslich sind und somit nahezu verlustfrei wiedergewonnen werden können.

- 5 Falls erforderlich kann die Hilfsbase mit Wasser oder wäßriger NaCl oder Na₂SO₄-Lösung gewaschen und anschließend getrocknet werden, z.B. durch Abtrennung von gegebenenfalls enthaltenem Wasser mit Hilfe einer Azeotropdestillation mit Benzol, Toluol, Xylol Butanol oder Cyclohexan.

- 10 Falls erforderlich, kann die Base vor erneuter Verwendung destilliert werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen mit Hilfe eines der o.g. 1-Alkylimidazole, umfassend die folgenden Schritte:

- 15 Umsetzung mindestens eines erfindungsgemäßen 1-Alkylimidazols mit mindestens einer Säure in Gegenwart eines Wertprodukts, unter Ausbildung eines Gemisches mindestens eines Salzes des 1-Alkylimidazols und des Wertprodukts,
- 20 Trennung des mindestens einen Salzes des 1-Alkylimidazols und des Wertprodukts unter Bedingungen, unter denen sich mindestens zwei getrennte Phasen ausbilden, von denen mindestens eine überwiegend das mindestens eine Salz des 1-Alkylimidazol enthält und mindestens eine andere überwiegend Wertprodukt enthält,
- 25 Zugabe mindestens einer Base zu einer aus (B) abgetrennten Phase, die überwiegend das mindestens eine Salz des 1-Alkylimidazols enthält unter Ausbildung eines Gemisches aus dem freigesetzten 1-Alkylimidazol und dem Reaktionsprodukt aus Base und Säure,
- 30 Trennung des Gemisches aus dem freigesetzten 1-Alkylimidazol und dem Reaktionsprodukt aus Base und Säure unter Bedingungen, unter denen sich mindestens zwei getrennte Phasen ausbilden, von denen mindestens eine überwiegend das freigesetzte 1-Alkylimidazol in roher Form enthält und mindestens eine andere das Reaktionsprodukt aus Base und Säure enthält,
- 35 gegebenenfalls Aufreinigung des in roher Form angefallenen 1-Alkylimidazols und gegebenenfalls Rückführung des gegebenenfalls aufgereinigten 1-Alkylimidazols in Stufe (A).

Die Umsetzung mindestens eines erfindungsgemäßen 1-Alkylimidazols mit mindestens einer Säure in Gegenwart eines Wertprodukts in Stufe (A), unter Ausbildung eines Gemisches mindestens eines Salzes des 1-Alkylimidazols und des Wertprodukts, ist bereits weiter oben beschrieben. Bei der Säure kann es sich wie oben beschrieben um eine Brönstedt- oder eine Lewis-Säure handeln. Die Säure kann während einer Reaktion entstehen, beispielsweise aus dem sich bildenden Wertprodukt oder als Koppelprodukt, oder dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden. Druck und Temperatur sind in dieser Stufe erfindungsgemäß nicht wesentlich. Ebenfalls ist nicht entscheidend, ob das Salz des 1-Alkylimidazols in dieser Stufe flüssig ist oder nicht und ob Wertprodukt und das Salz des 1-Alkylimidazols auf dieser Stufe miteinander mischbar sind oder getrennte Phasen bilden.

Die Trennung des mindestens einen Salzes des 1-Alkylimidazols und des Wertprodukts unter Bedingungen, unter denen sich mindestens zwei getrennte Phasen ausbilden, von denen mindestens eine überwiegend das mindestens eine Salz des 1-Alkylimidazol enthält und mindestens eine andere überwiegend Wertprodukt enthält, erfolgt in Stufe (B). Dabei wird das Gemisch aus Stufe (A) auf eine Temperatur gebracht, bei dem das Salz des 1-Alkylimidazol flüssig ist und mit dem Wertprodukt wie oben beschrieben mindestens zwei nicht mischbare Phasen ausbildet.

Wie oben beschrieben, kann dem Reaktionsgemisch gegebenenfalls mindestens ein Lösungsmittel zugesetzt werden, um eine Entmischung zu erzielen.

Die Trennung kann bevorzugt durch Phasentrennung (flüssig-flüssig-Trennung) erfolgen, beispielsweise durch solche Techniken, wie sie beschrieben sind in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sixth edition, 2000 electronic release, Kapitel "Liquid-Liquid Extraction", dort besonders in Unterkapitel 4 "Phase-Separation Equipment", bevorzugt durch Dekantieren, Phasenscheider, Zentrifugieren oder Mixer-Settler Apparate, und besonders bevorzugt durch Phasenscheider.

Hier bedeutet überwiegend mehr als 50 Gew%, bevorzugt mind. 66, besonders bevorzugt mindestens 75, ganz besonders bevorzugt mindestens 85 und insbesondere mindestens 90 Gew% des im gesamten Reaktionsgemisch enthaltenen Salzes des 1-Alkylimidazols bzw. Wertprodukts.

Das abgetrennte Wertprodukt kann anschließend einer an sich bekannten Aufreinigung unterworfen werden, die erfindungsgemäß nicht wesentlich ist.

In Stufe (C) erfolgt die Zugabe mindestens einer Base zu einer aus (B) abgetrennten Phase, die überwiegend das mindestens eine Salz des 1-Alkylimidazol enthält unter Ausbildung eines Gemisches aus dem freigesetzten 1-Alkylimidazol und dem Reaktionsprodukt aus Base und Säure.

Als Basen können die oben angeführten starken Basen eingesetzt werden, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel oder unter Zugabe eines solchen, falls erforderlich.

- 5 In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform werden die starken Basen in wäßriger Lösung eingesetzt. Dadurch, daß die erfindungsgemäßen 1-Alkylimidazole eine niedrige Löslichkeit in wäßrigen Lösungen aufweisen, bilden sich in der Stufe (C) in der Regel mindestens zwei Phasen aus, eine wäßrige, die zumeist das Reaktionsprodukt aus Base und Säure enthält und eine, die das freigesetzte 1-Alkylimidazol enthält. Dieser Entmischungsvorgang kann, falls erforderlich, durch Zugabe mindestens eines
- 10 Lösungsmittels unterstützt werden, ist jedoch durch die geringe Löslichkeit der erfindungsgemäßen 1-Alkylimidazole zumeist und bevorzugt nicht erforderlich.

- 15 Bei dem Reaktionsprodukt aus Base und Säure handelt es sich in der Regel um eine wäßrige Lösung eines Salzes, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Kalziumchlorid, -bromid, -acetat oder -formiat.

- 20 Wie oben ausgeführt wird die Konzentration der starken Base bevorzugt so eingestellt, daß das Reaktionsprodukt aus Base und Säure möglichst konzentriert anfällt, bevorzugt jedoch ohne unter den Trennungsbedingungen auszufallen. Besonders bevorzugt werden die Bedingungen so gewählt, daß das Reaktionsprodukt aus Base und Säure in mindestens 15 Gew%iger Lösung anfällt, ganz besonders bevorzugt mindestens in mindestens 20 Gew%iger, insbesondere in mindestens 25 Gew%iger Lösung und speziell in mindestens 30 Gew%iger Lösung.

- 25 Die Menge der Base wird zumeist entsprechend der Stöchiometrie gewählt, so daß bezogen auf die Menge an freizusetzendem 1-Alkylimidazol 0,8 – 1,5, bevorzugt 0,9 bis 1,3, besonders bevorzugt 0,95 – 1,2 und ganz besonders bevorzugt 0,95 – 1,1 Äquivalente Base eingesetzt werden. Insbesondere wird die Base äquimolar eingesetzt.

- 30 Die Temperatur bei der Reaktion ist erfindungsgemäß nicht wesentlich, in der Regel ist bei Zugabe der Base mit einer Erwärmung zu rechnen, so daß gegebenenfalls leicht gekühlt werden muß. Beispielsweise kann die Zugabe der Base bei einer Temperatur zwischen 20 und 80 °C erfolgen.

- 35 In Stufe (D) erfolgt eine Trennung des Gemisches aus dem freigesetzten 1-Alkylimidazol und dem Reaktionsprodukt aus Base und Säure unter Bedingungen, unter denen sich mindestens zwei getrennte Phasen ausbilden, von denen mindestens eine überwiegend das freigesetzte 1-Alkylimidazol in roher Form enthält und mindestens eine andere das Reaktionsprodukt aus Base und Säure enthält.

Hier bedeutet überwiegend mehr als 50 Gew%, bevorzugt mind. 66, besonders bevorzugt mindestens 75, ganz besonders bevorzugt mindestens 85 und insbesondere mindestens 90 Gew% des im gesamten Gemisch enthaltenen 1-Alkylimidazol bzw. Reaktionsprodukt aus Säure und Base.

5

Roh bedeutet hier mit einer Reinheit von mindestens 75 Gew%, bevorzugt mindestens 85 Gew% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew%, wobei Lösungsmittel hier nicht mitgerechnet wird.

10

Dabei handelt es sich zumeist und bevorzugt um eine Trennung zweier flüssiger Phasen, die in der Regel erfolgen kann, wie es unter Stufe (B) beschrieben ist. Sollte es sich ausnahmsweise um eine Abtrennung einer Flüssigkeit von einem Feststoff handeln, so kann dies beispielsweise durch ein- oder mehrfache Extraktion oder Filtration erfolgen, wobei der zurückgebliebene Feststoff mit einem Lösungsmittel gewaschen werden kann, um anhaftende Flüssigkeit zu entfernen.

15

Das aus Stufe (D) erhaltene rohe 1-Alkylimidazol kann optional in einer weiteren Stufe (E) aufgereinigt werden. Dies kann beispielsweise erfolgen durch ein- oder mehrfaches Waschen, Trocknung, Filtration, Strippung, Destillation und/oder Rektifikation.

20

Zum Waschen wird das 1-Alkylimidazol in mindestens einem Waschapparat mit Wasser oder einer 5 – 30 Gew%-igen, bevorzugt 5 – 20, besonders bevorzugt 5 – 15 Gew%-igen Kochsalz-, Kaliumchlorid-, Ammoniumchlorid-, Natriumsulfat- oder Ammoniumsulfatlösung, bevorzugt Kochsalzlösung, behandelt. Die Wäsche kann beispielsweise in einem Rührbehälter oder in anderen herkömmlichen Apparaturen, z.B. in einer Kolonne oder Mixer-Settler-Apparatur, durchgeführt werden.

25

Getrocknet kann z.B. durch Abtrennung von gegebenenfalls enthaltenem Wasser mit Hilfe einer Destillation oder einer Azeotropdestillation mit Benzol, Toluol, Xylol Butanol oder Cyclohexan werden.

30

Eine Filtration kann beispielsweise sinnvoll sein, um ausgefallene Feststoffe zu entfernen oder eine gegebenenfalls aufgetretene Färbung zu beseitigen, beispielsweise durch Filtration über Aktivkohle, Aluminiumoxid, Celite oder Kieselgel.

35

Eine Destillation, beispielsweise zur Abtrennung von gegebenenfalls enthaltenem Lösungsmittel, kann bevorzugt über einen Fall- oder Dünnschichtverdampfer, gegebenenfalls unter Vakuum, erfolgen, wobei zur Verbesserung der Trennung eine Kolonne aufgesetzt werden kann.

40

Das Lösungsmittel kann in dieser oder gegebenenfalls aufgereinigter Form wiederverwendet werden.

Das aufgearbeitete und gegebenenfalls aufgereinigte 1-Alkylimidazol kann anschließend wieder in den Prozeß rückgeführt werden (Stufe (F)).

Die Vorteile der vorliegenden Erfindung bestehen darin, daß die ausgewählten 1-Alkylimidazole einen geringeren Schmelzpunkt aufweisen als die im Stand der Technik, beispielsweise aus WO 03/62171, bekannten Hilfsbasen, was eine geringere thermische Belastung des Wertprodukts und einen geringeren Energieaufwand bedeutet, und zusätzlich dazu eine geringere Löslichkeit aufweisen, was zu einer besseren Wiedergewinnbarkeit führt.

Die folgenden Beispiele sollen die Eigenschaften der Erfindung erläutern, ohne sie aber einzuschränken.

Beispiele

Als "Teile" oder "%" seien in dieser Schrift, wenn nicht anders angegeben, "Gewichtsteile" oder "Gewicht%" verstanden.

Herstellung der Imidazol-Hydrochloride und Bestimmung des Schmelzpunktes

Das Imidazol wurde in Toluol gelöst und unter Eiskühlung bis zur Sättigung mit HCl-Gas behandelt. Im Allgemeinen bildete sich sofort entweder ein fester Niederschlag oder aber ein Öl aus. Manchmal wurde auch ein nur zum Teil festes, teilweise öliges Produkt erhalten. Im ersten Falle wurde der feste Niederschlag direkt abdekantiert und in Xylol überführt. Für den zweiten Fall wurde das Hydrochlorid durch Zusatz von Ethanol vollständig in Lösung gebracht und anschließend im Vakuum das Lösungsmittel vollständig entfernt. Die meisten Hydrochloride kristallisierten dann nach Lagerung im Kühlschrank aus.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde zu dem jeweiligen Imidazol-Hydrochlorid Xylol zugegeben. Beim Aufheizen dieser heterogenen Mischung im Ölbad wurde falls die Schmelztemperatur unter 130°C lag ein Schmelzen der Unterphase beobachtet. Die Innentemperatur des Xylols wurde als Schmelzpunkt bzw. Schmelzbereich notiert.

- 5 Die Ergebnisse dieser Versuch sind in der Tabelle dargestellt.

| | Substituent | Schmelzpunkt [°C] |
|-----------|-------------|-------------------|
| Vergleich | Me | 70 |
| Vergleich | Et | 53 |
| | nPr | 38 |
| Vergleich | iPr | 98 |
| | nBu | 29 |
| | iBu | 33 |
| Vergleich | tBu | 76 |

Bestimmung des Verhaltens der 1-Alkylimidazole gegen 30%ige NaCl-Lösung

- 10 Eine Lösung von 30 g Natriumchlorid in 100g demineralisiertem Wasser wurde hergestellt. 5 g dieser Lösung wurden mit 5 g des aufgeführten Imidazolderivats in einem Schütteltrichter versetzt und kräftig geschüttelt. Danach wurden die Phasen getrennt und gewogen.

Für den Fall gut löslicher Imidazole fiel dabei ein Teil des NaCl in der unteren wässrigen Phase aus und wurde weitestgehend mit in die Unterphase ausgetragen. Das Ge-

- 15 wicht der Oberphase wurde notiert.

Zur Analytik wurde eine Wasserbestimmung in der Oberphase (nach Karl-Fischer-Titration) durchgeführt. Die Unterphase wurde, falls vorhanden, abgetrennt, mit 1N KOH-Lösung versetzt und zweimal mit Xylol extrahiert. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wurde ein interner Standard (Heptadecan) zugegeben und nach GC die Menge an gelöstem Imidazol zurückgerechnet.

| Substituent | Schmelzpunkt (Hydrochlorid °C) | Löslichkeit freie Base in NaCl-Lösung in % | Löslichkeit Wasser in Imidazol in % |
|-------------|-----------------------------------|---|--|
| Me (Vgl) | 70 | 100 | ca. 50 |
| Et (Vgl) | 53 | 100 | ca. 50 |
| nPr | 38 | 3 | 30 |
| nBu | 29 | 0,2 | 16 |
| Hex | 50 | 0 | 8 |
| Oct | 55 | 0 | 6 |

Herstellung von Diethoxyphenylphosphin (DEOPP) mit Butylimidazol

- Zu einer Lösung von Butylimidazol (26,1 g, 0,21 mol) in Ethanol (9,44g, 0,205 mol) wurde unter Eisbadkühlung Dichlorphenylphosphin (17,9 g, 0,10 mol) über 30 min zuge-
5 getropft, so dass die Innentemperatur 40°C nicht überschritt. Es wurde dann noch weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend die Reaktionsmischung in der Wärme in einen Scheidetrichter überführt. Nach 30 Minuten wurde die recht zähe Unterphase abgelassen und die Oberphase abdekantiert. Die Unterphase wurde mit ca. 30 ml Toluol versetzt und kräftig vermischt. Eine erneute Phasentrennung in der
10 Wärme erbrachte eine Toluol-Oberphase, welche gaschromatographisch mit internem Standard (Pentadecan) analysiert wurde. Zu der Unterphase wurde dann langsam 16,8 g NaOH-Lösung (50%ig) sowie etwas Wasser (13,5 g) gegeben und die erhaltenen Phasen kräftig durchmischt. Nach erneuter Phasentrennung wurde die Butylimidazol-Oberphase gaschromatographisch analysiert. Die Unterphase wurde zweimal mit
15 Xylol extrahiert, die organischen Phasen wurden getrocknet und mit internem Standard (Pentadecan) ebenfalls gaschromatographisch analysiert.

Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus chemischen Reaktionsgemischen mit Hilfe von 1-Alkylimidazolen

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen mittels einer Hilfsbase, wobei die Hilfsbase

10

b) ein Salz mit der Säure bildet, das bei Temperaturen flüssig ist, bei denen das Wertprodukt während der Abtrennung des Flüssigsalzes nicht signifikant zersetzt wird und

15

c) das Salz der Hilfsbase mit dem Wertprodukt oder der Lösung des Wertproduktes in einem geeigneten Lösungsmittel zwei nicht mischbare flüssige Phasen ausbildet,

in dem als Hilfsbase ein Alkylimidazol verwendet wird,

20

- das eine Löslichkeit in 30 Gew%iger Natriumchloridlösung bei 25 °C von 10 Gew% oder weniger und
- dessen Hydrochlorid einen Schmelzpunkt unter 55 °C aufweist.